

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-207369

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月11日

C 08 L 83/04

L R Y
L R XA-6609-4J
B-6609-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 シリコン・シーラント組成物

⑮ 特 願 昭62-38149

⑯ 出 願 昭62(1987)2月23日

優先権主張 ⑰ 1986年3月3日 ⑱ 米国(US) ⑲ 835139

⑳ 発 明 者 フィリップ・ロジャ アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド。オタワ・ストリー・アレン ート4515

㉑ 発 明 者 チャールス・アーサー アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド。ドレーク・ストリー・ロミグ リート5114

㉒ 出 願 人 ダウ・コーニング・コ アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド(番地なし)ーポレーション

㉓ 代 理 人 弁護士 ウォーレン・ジー・シミオール

明 細 書

1 発明の名称

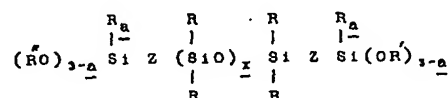
シリコン・シーラント組成物

2 特許請求の範囲

1 (A) 水分の不在下で、

(1) 25℃において0.1~1000パスカル・秒の粘度およびメチル、エチル、プロピル、フェニルおよびトリフルオロプロピルから選んだ有機基を有する水酸基末端封鎖ポリジオルガノシロキサン100重量部、

(2) 式(式中の各Rはメチル、エチル、プロピル、フェニルおよびトリフルオロプロピルから選んだ有機基、各R'はメチルまたはエチル、Zはエチレン基またはエチレン基とシロキサン基の組合せ、aは0または1、そしてxは重合体が25℃で0.05~10パスカル・秒の粘度を有するような値である)



のポリジオルガノシロキサン10~100重量部、

(3) 式 $R'Si(OR')_3$ (式中のR'はメチル、エチル、プロピルまたはトリフルオロプロピル、そしてR'はメチルまたはエチルである) のアルキルトリアルコキシシラン0.5~20重量部、

(4) タタン触媒、および

(5) 任意の充てん材を混合することからなることを特徴とする、

水分の不在下で安定で、水分の存在でシリコン・エラストマーに硬化し、優れた耐油膨潤性を有するシリコン・シーラント組成物。

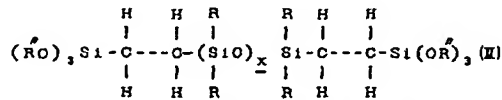
2 前記水酸基末端封鎖ポリジオルガノシロキサン(1)が25℃で5~30パスカル・秒の粘度を有するポリジメチルシロキサンであるところの特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. 前記アルキルトリアルコキシシラン(3)がメチルトリメトキシシランであるところの特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

4. 前記チタン触媒(4)がチタン・エステル、オルガノシロキシ・チタン化合物、 β -ジカルボニル・チタン化合物、またはそれらの混合物であるところの特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

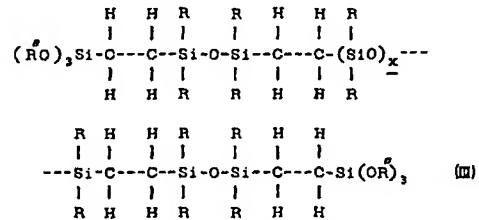
5. 充てん材(5)が存在するところの特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

6. 前記ポリジオルガノシロキサン(2)が式(式)中の各Rはメチル、エチル、プロピル、フェニル、およびトリフルオロプロピルから選んだ有機基、そして各R'はメチルまたはエチルである)



を有するところの特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

7. 前記ポリジオルガノシロキサン(2)が式(式)中の各Rはメチル、エチル、プロピル、フェニル、およびトリフルオロプロピルから選んだ有機基、各R'はメチルまたはエチル、そしてxは重合体が25℃で0.05~1.0パスカル・秒の粘度を有するような値である)



を有するところの特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、水酸基末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、アルキルトリアルコキシシラン、およびチタン触媒からなるシリコーン・シーラントの耐油膨潤性およびシエルフ・ライフ(保存性)を改

良する方法に関する。

従来の技術

室温硬化シリコーン弾性シーラントの最近の製造法の1つは水酸基末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、アルキルトリアルコキシシラン機能かけ剤およびチタンを主成分とした触媒を使用する。かかるシーラントは水分が存在しないときは安定であるが、大気にさらされるような水分にさらされると硬化する。この種のシーラントの経路は貯蔵時にシーラントが硬化能を失う傾向があることを示している。これは、特に使用者が何にか欠陥があることを知らずに密閉のためにシーラントをチューブから必要な場所へ押し出す可能性があるから望ましくない。次に、その古い非硬化性のシーラントを全て物理的に除去して、新しいものに取り替える必要がある。これは時間的およびコスト的に不利な方法である。この種の貯蔵時の不良化のために、無酸、非腐食性のシリコーン・シーラントの製造法を開発しなければならなかった。従来のシーラントでのもう1つの問題は、シーラ

ントを使用してガスケットを形成させるときのような油の存在下におけるシーラントの膨潤傾向であつた。油の存在下における優れた耐膨潤性が必要であつた。

アルコキシ官能性重合体、アルコキシ官能性機能かけ剤、およびチタン触媒の使用に基づいたシリコーン・シーラントの製造方法に関する特許は多数ある。これらの代表はWeyenberg による1967年8月1日付け米国特許第3,334,067号である。Weyenberg は一成分の室温硬化シロキサン・ゴムの製造法を開示している。彼の組成物は水分のないときに安定であるが、水分にさらされると硬化する。その方法は、水分の不在下で水酸基末端封鎖シロキサン重合体、式 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ のシラン、および β -カルボニル・チタン化合物を混合することからなる。

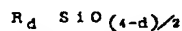
Cooper による1968年5月14日付け米国特許第3,383,555号は、適当な触媒の存在下でヒドロキシル化オルガノシロキサン重合体とアルコキシ・シランとを反応させることによつてア

ルコキシ基を末端Siへ結合させた重合体を開示している。彼は各末端Si原子に結合された2〜3個のアルコキシ基を有するかかる官能性シオルガノポリシロキサンは水分および適当な加水分解および縮合触媒の存在下でゴム質材料に硬化できることを開示している。

Smithらは、1974年12月24日付け米国特許第3856,839号においてメチルトリメトキシシランおよびシラノール連鎖停止ポリシオルガノシロキサン流体を含有する組成物の硬化を触媒するアルカンジオキシ・チタン・キレート化合物を開示している。特定のキレート化チタン化合物は、これまでに知られているチタン化合物のように組成物の製造中に厚化しないから望ましいと述べている。

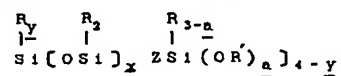
上記の組成物と異なる優れたものがGatsonらによつて1978年9月5日付け米国特許第411890号に開示されており、その中でオルガノポリシロキサンに結合したヒドロカーボンオキシ基、有機ケイ素化合物およびチタン・エステル基は同一で

の少なくとも2単位と、式



の単位からなる。上式の各 \underline{a} は2〜3の値を有し、各 \underline{b} は0〜1の値を有し、いずれの単位(1)における \underline{a} と \underline{b} の和は3以下である、各 \underline{c} は1〜2の値を有し、各 \underline{d} は0〜2の値を有し、 \underline{z} は炭素原子が2〜8の二価の炭化水素基であつて、脂肪族の不飽和を含まない。該シリコン組成物の各分子は1Si原子当り平均1.3〜2のR基を有し、1分子当り $R_d \text{ SiO}_{(4-d)/2}$ の少なくとも7単位が存在する。

Weyenbergによる1965年3月30日付け米国特許第3175993号は、本質的に平均式

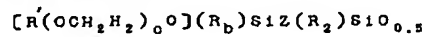


からなる組成物を開示している。ここで各Rは脂肪族の不飽和を含まず、 \underline{z} は脂肪族の不飽和を含まない二価の炭化水素基、 \underline{y} は0〜2の値を有し、 \underline{x} は少なくとも3の値を有し、 \underline{a} は2〜3の平均

ある。彼等は以前の組成物は実質的に無水状態に保持しても短いシエルフ・ライフを有し、かつこれらの組成物を長く貯蔵する程、性質のプロフィールが低くなることを開示している。

1984年3月20日付け米国特許第4438039号には、ある市販組成物のシエルフ・ライフは微細な砂状からベレット状の粒子に及ぶ各種サイズの結晶の形成を示す外観問題によつて決まることが開示されている。この特許は貯蔵時に小塊を形成しない特定のチタン触媒を開示している。

上記記載した先行技術はどれも長期貯蔵後に不良硬化する問題に対する解決法を開示していない。かかる貯蔵破損の考えられる原因の長期間の研究後に、その問題の解決法が見出された。かかる問題の解決法がわかると、他の背景情報に興味が移つてきた。BrownおよびHydeによる1964年2月25日付け米国特許第3122,522号はシロキサン組成物を開示している。そしてその各分子は本質的に(1)式



価を有する。

上記の文献は共に、白金触媒の存在下で-SiH基を含有するシロキサンと脂肪族または脂環式基を含有の一価の炭化水素基を含有する適当なシランと反応させ、-SiHおよび脂肪族C=C基の反応を介したシロキサンの調製を教示している。この反応は2価のZ基を生成する。これとは別に、C=C基はシロキサン上に、そして-SiHはシラン上にあるようにすることができる。

1984年6月6日に公表されたヨーロッパ特許出願第0110251号は室温加硫シリコンゴム組成物の製造に有用なアルコキシ末端ポリシロキサンの製造法を開示している。その方法はシラノールまたはビニルシロキサンと、アルコキシシランであるポリアルコキシ橋かけ剤とを白金触媒の存在下で無水的に反応させる。このアルコキシ-末端ポリシロキサンは被処理元材および縮合触媒と混合することもできる。この出願特許は、重合体の末端Siにシルエチレン結合を有さないアルコキシ-末端ポリシロキサンはトリアル

アルキルトリアルコキシシラン(3)は硬化時にエラストマーを生成する組成物を構成するために組成物に使用される。アルキル基はメチル、エチル、プロピル、フェニル、およびトリフルオロプロピル基から選ぶ。シランは全て同一のアルキル基または混合基を有しうる。アルコキシ基はメトキシおよびエトキシから選ぶ。シランは全て同一のアルコキシ基または混合基を有しうる。望ましいシランはメチルトリメトキシシランである。

硬化したシーラントの物理的性能は式 $R_2Si(OR')_2$ 状 $R_3Si(OR')$ を有するシラン添加によつて改良することができる。2つのアルコキシ基を有するシラン組成物に添加すると、シランは連鎖エクステンダーとして作用して高度の弾性を有するシーラントをたらし。高分子量の水酸基末端封鎖ポリジオルガノシロキサン(1)を用いても、同じ結果が得られるけれども、かかる高分子量重合体の使用は著しく高粘度の組成物を生成して組成物の取扱いが困難になる。シーラントとしての使用には、組成物はなめらかで容易に広がるペーストである

造法を示している。

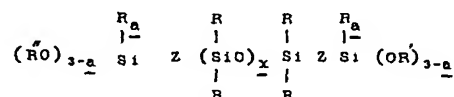
本発明のシリコーン・シーラントは一般に重合体を補強および増量するための充てん材を含む。望ましい補強用充てん材は $150\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有するヒュームドまたは沈降シリカである。シリカの表面は処理または非処理にすることができる。補強シリカの量は重合体(1)の100重量部当たり約35重量部までである。さらに高い量の補強シリカを使用すると、シーラントの粘度は貯蔵チューブからシーラントを容易に押し出すには高過ぎることになる。増量用充てん材は、例えばシーラントの性質を改良したり、シーラントを不透明にしたり、配合成分のコストを下げるために使用される。増量用充てん材の代表的なものは、二酸化チタン、ケイ酸ジルコニウム、酸化鉄、粉碎石英、および炭酸カルシウムである。製品にどんな性質が必要であるかに依存して、シーラントの貯蔵または硬化を妨げない微粉碎材料はいずれも使用可能である。微粉碎とは 10μ 以下の平均粒径を意味する。これらより大きい粒子

ような粘度を有することが望ましい。1個だけのアルコキシ基を有するシランを組成物に添加すると、シランは連鎖停止剤として作用し、得られるシーラントは高いモジュラスの弾性を有する。シランは技術的に周知であつて、米国特許第 2843555号、第 2,927,907号および第 3,127,363号に記載されている。

本発明に使用されるチタン触媒(4)はアルコキシ含有シロキサンの水分誘導反応を触媒することにおいて有用できるものはいずれも可である。かかるチタン触媒はテトラブチルチタネイト、テトラ-2-エチルヘキシルチタネイト、テトラフェニルチタネイト、およびトリエタノールアミンチタネイトのようなチタン・エステルを含む。有用な触媒は、1966年12月27日付け米国特許第 3,294,739号に記載されているようなオルガノシロキシチタン化合物および1967年8月1日付け米国特許第 3,334,067号に記載されているような β -ジカルボニル・チタン化合物を含む。これらの特許は共にチタン触媒およびその製

は粒状の組成物をもたらし。

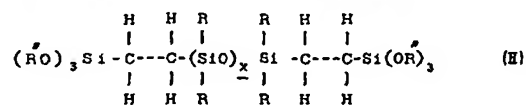
本発明に使用する最も重要な成分は式



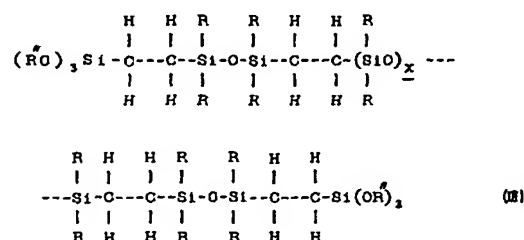
のポリジオルガノシロキサン(2)である、上式の各 R はメチル、エチル、プロピル、フェニルおよびトリフルオロプロピルから選ぶ有機基、各 R_a はメチルまたはエチル、 Z はエチレン基またはエチレン基とシロキサン基の組合せ、 a は0または1、そして x は重合体が25℃において $0.05 \sim 1.0\text{ Pa} \cdot s$ の粘度を有するような値である。このシリエチレン末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの添加によつて、本発明のシーラントの改良が行われる。水酸基末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、アルキルトリアルコキシシラン、およびチタン酸塩触媒；またはアルコキシ末端封鎖ポリジアルガノシロキサンおよびチタン酸塩触媒を主成分としたシリコーン弾性シーラントは、シーラントを貯蔵容器に長時間貯蔵した後で水分にさらすと硬化能

を失うことがわかった。シラチレン末端重合体の添加はこの硬化能損失の防止を助ける。シラチレン重合体の添加も熱油への侵蝕または暴涙の作用に対する硬化シーラントの耐性を改善する。

望ましい重合体は式(式中のRおよびR'は前に定義したもの、そしてメチルが最も望ましい)



または式



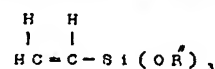
の1つである。基は同一または上記のものの組合せにすることができる、そしてそれら基の少なくとも10モル%がメチル基である。

される。これは1モルの $\text{ViSi}(\text{OR})_3$ と2モル以上のジシロキサンとを混合することによって行うことができる。この混合体を白金触媒と混合すると、室温で数分後にわずかな発熱反応がある。色は透明から淡黄色に変わる。 $\text{ViSi}(\text{OR})_3$ をシロキサンの両末端へ反応させることによって生成した生成物からなる副産物が存在する。この副産物は材料に残りうる。 $\frac{1}{2}$ の比で約15%の副産物が存在するが、その比を $\frac{1}{4}$ にすると副産物は約5%に低下する。過剰のシランは次に生成物から除去される。

本発明の方法は成分(1)~(5)を一括に混合して均一混合体にするることによってシリコン弾性シーラントを調製する。その混合体は、成分中または混合体を脱む大気中に水分が存在すると直ちに架橋し硬化し始める。その混合体を直ちに使用する場合には、これは満足であるけれども、使用前に貯蔵できるシーラントを生成するために混合を水分の不在下で行う操作が必要である。

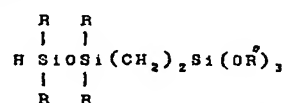
望ましい方法は、最初に水酸基末端封鎖ポリジ

式(II)の重合体は水素末端封鎖シロキサンと、式



のシランとをクロロ白金酸のような白金触媒の存在下で30~150℃の温度において反応させることによつて生成される。これら重合体の製造法はWeyenbergによる1965年3月30日付米国特許第3,175,993号に教示されている、該特許は式(II)の重合体の製造法を示している。

式(III)の重合体はビニル末端封鎖ポリシオルガノシロキサンと、式(式中のRおよびR'は前に定義したもの)



のエンドキャッピング組成物とを白金触媒を使用し、反応させることによつて製造される。このエンドキャッピング組成物は、 $\text{ViSi}(\text{OR})_3$ と $(\text{R}_2\text{HSi})_2\text{O}$ とを白金触媒の存在下で反応させシランの一価のみを反応させることによつて調製

オルガノシロキサン(1)と、充てん材(5)および使用される充てん材処理剤とを混合する。この混合体は室温から175℃の温度で激しくかくはんして充てん材を重合体中に完全に分散させる。混合は高温において容器に真空を加えたり或いはミキサーの内容物上に乾燥不活性ガスを掃引させながら行つて、一般にペース(基剤)と呼ばれる混合体中に存在する全ての水分を除去することが望ましい。次に乾燥された基剤は液体成分を水分にさらすことなく添加できる密閉可能なミキサーに入れる。次にシラチレン末端トリアルコキシ官能性ポリシオルガノシロキサン(2)、アルキルトリアルコキシシラン(3)およびチタン触媒(4)を水分にさらすことなく添加し、その混合体を貯蔵容器に入れる。貯蔵容器中の材料に最終期に真空を与えて全ての水分および揮発性物質が容器から除去されることを保証し、その容器を密封する。その材料を使用する必要があるときは、シーラントをノズルから押し出すことによつて容器から取り出し、所望の場所に入れる。空気にさら

すと、空気中の水分がシーラントと反応してシーラントをシリコン・エラストマーに硬化させる。

本発明の方法によつて生成された組成物は特にシリコン弾性シーラントとして有用である。それらはすきまや空間に押し出されて、硬化してシーラントを形成する。それらは現場形成ガasketを作るために使用することができ、シーラントを継ぎ目の表面に付加し、継ぎ目の他の面をシーラントの上に置き、シーラントを硬化させるところの操作によつて密閉継ぎ目が得られる。かかるガasketの例は自動車の油受けに見られ、その場合には熱い油に対するシーラントの耐性が重要である。

次の実施例は説明のためのものであつて、特許請求の範囲に適切に示されている本発明を限定するものと解釈してはならない。実施例における部は全て重量部である。

実施例 1

本発明を説明するために一連の組成物を調製した。

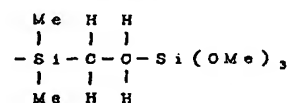
最初に、シルエチレン末端重合体は、触媒とし

のトリメトキシシルエチレン末端基を有した。

基剤は、密閉することができると共に真空にすることができる重量ミキサーに数平均分子量約 40,000 を有する水酸基末端封鎖ポリジメチルシロキサンと 4~30 の DP を有する環状ポリジメチルシロキサンとの混合体 100 部（該混合体は 25℃ で約 135 Pa・s の粘度を有する）と、約 150 m²/g の表面積を有するヒューム・シリカ 30 部と、25℃ において 0.5 Pa・s の粘度と約 4.5 重量%の Si 結合水酸基を有する水酸基末端封鎖ポリメチルフェニルシロキサン 9 部を一緒に混合することによつて調製した。その混合体は最初に 2 つの流体を一緒に混合し、次に 3 つの増加分に充てん材を添加し、次の増加分を添加する前に各々を十分に混合して充てん材を濡らすことによつて調製した。その混合体は次に 175℃ に加熱し、連続的に混合しながら完全真空下に 1 時間入れた。その混合体は真空を保ちながら 30 分で室温に冷却した。

この基剤を次に密閉ミキサーに入れ真空下に置

て酸性粘土を含有する反応カラムを使用してポリジメチルシクロシロキサンと、重合体連鎖に約 35 のシロキサン単位を有する重合体を生成するのに十分なテトラメチルジシロキサン末端封鎖剤との平衡混合体を反応させることによつて調製した。得られた環状および線状物質の混合体は次に真空蒸留によつて混合体の約 15% の環状物質を除した。本質的に -SiMe₂H 末端を有する線状流体は、0.7 重量%の白金を提供するためにジメチルビニルシロキサン末端封鎖ポリジメチルシロキサンで希釈したジビニル-テトラメチルジシロキサンのクロロ白金酸錯体の形で流体 100 万部当り約 30 部の白金の存在下で理論的に 10% 過剰のビニルトリメトキシシランと反応させた。その反応を室温で生じさせた後、過剰のビニルトリメトキシシランを流体から除去した。その流体は 25℃ で約 0.07 Pa・s の粘度および式



いて全ての水分を除去した。各部を次に第 1 表に示した成分と混合してシーラントを作つて、全てを水分と接触させることなくシーラント貯蔵容器に入れた。組成物 1 と 3 は上記の調製された重合体に似るがシルエチレン末端へ転化されない流体を含んだ。組成物 2 と 4 は上記のシルエチレン末端重合体を含んだ。組成物 1 と 2 はテトライソプロピルチタネイト (T I P T) で触媒されたが、組成物 3 と 4 はジイソプロピルジエチルアセトアセート・チタン (T D I D E) で触媒された。組成物は全てメチルトリメトキシシラン 9 部で架橋された。

貯蔵チューブに 1 週間のエージング期間を与えた後に、シーラントの試料を取り出してシートに成形した。シートの表面に皮ができるのに必要な時間 (S O T) をその表面がその粘性を失うのに必要な時間 (T F T) のように測定した。それらのシートを室温および室温で 1 週間硬化させた後、試験試料に切断し、ASTM D 2240 に従つてデュロメータで測定した。硬化ゴムの試料

は150℃の5W30モータ油に1週間入れた後、
ジユロメータの変化を測定した。シーラントの貯
蔵チューブを加速エージング試験として50℃の
炉内に8週間入れ、次に室温でさらに6週間後に
前記のように試験した。室温で14週間エージ
ングした別の試料も次に試験した。それらの試験結
果を第1表に示す。

データはシルエチレン末端を含有する組成物は
エージングおよび熱油にさらした後における性質
の変化が少ないことを示している。

第 1 表

試 料	1 +	2	3 +	5
流 体	20	- -	20	- -
シルエチレン流体	- -	20	- -	20
T I P T	2	2	- -	- -
T D I D E	- -	- -	- 3	- 3
初期の性質 SOT, 分			7	7
TFT, 分	32	33	22	20
ジユロメータ, ショアA 硬度	54	50	51	50
5W30モータ油中, 150℃で2週間後, ジユロメータ ショアA	N/A	N/A	0	5
150℃で8週間および室温で6週間後 SOT, 分	20	15	10	9
TFT, 分	95	50	27	20
ジユロメータ, ショアA	6	26	17	46
室温で14週間後の性質				
SOT, 分	13	14	8	7
TFT, 分	37	38	25	18
ジユロメータ	44	46	42	43

+ : 比較例